

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-109753  
(P2003-109753A)

(43)公開日 平成15年4月11日(2003.4.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	3 K 0 0 7
C 2 3 C 16/27		C 2 3 C 16/27	4 K 0 3 0
	16/511		
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
	33/14		
		33/14	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)			

(21)出願番号 特願2001-303589(P2001-303589)

(22)出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(71)出願人 000006220

ミツミ電機株式会社

東京都多摩市鶴牧2丁目11番地2

(72)発明者 長谷川 典夫

神奈川県厚木市酒井1601 ミツミ電機株式  
会社厚木事業所内

(72)発明者 中村 明

神奈川県厚木市酒井1601 ミツミ電機株式  
会社厚木事業所内

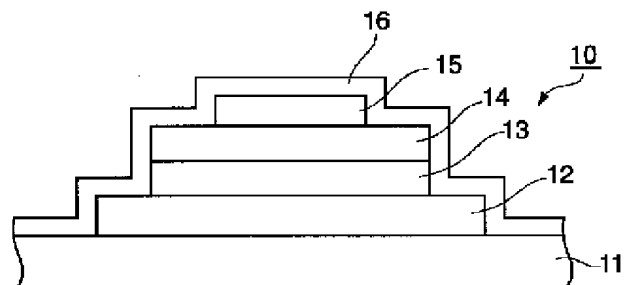
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 保護膜の付着力とガスバリア特性を向上させる。

【解決手段】 透明基板11上に、陽極電極12と、有機正孔注入層13と、有機発光層14と、陰極電極15と、DLC膜16とを積層してなる有機EL素子10において、保護膜としてのDLC膜16をプラズマCVD法により成膜する際に、基板に印加するRF電力を連続的に増大させ、このDLC膜16の内部応力が膜内部から膜表面に向かうにつれて大となるように制御する。すなわち、素子の各層が形成された側のDLC膜16ほど小さい内部応力を有し、DLC膜16の表面側ほど大きな内部応力を有するようにして成膜する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に薄膜形成されたエレクトロルミネッセンス素子上に、プラズマCVD法により保護膜としてのDLC(Diamond Like Carbon)膜を形成するに際して、

上記DLC膜の成膜中に、上記基板に印加するRF電力を連続的に増大させ、当該DLC膜の内部応力分布が膜内部から膜表面に向かうにつれて大となるように制御することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項2】 上記基板に印加するRF電力の変化幅は、上限のRF電力値で上記DLC膜がsp<sup>3</sup>結合主体となる条件の範囲内とすることを特徴とする請求項1記載のエレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項3】 上記基板に印加するRF電力の最大値を120Wとすることを特徴とする請求項1記載のエレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項4】 上記DLC膜を成膜する最終段階において、上記基板に印加するRF電力を一定とすることを特徴とする請求項1記載のエレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項5】 上記DLC膜は、半導体材料または絶縁材料および高抵抗金属材料のいずれか1つの材料から成る下地膜上に形成することを特徴とする請求項1記載のエレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関し、より詳しくはエレクトロルミネッセンス素子の保護膜としてのDLC膜における付着力とガスバリア特性とを両立させたエレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス素子(EL素子)は、電界発光素子とも称されており、現在、蛍光材として無機材料を用いた無機EL素子と、有機材料を用いた有機EL素子とが利用されている。このうち、有機EL素子は、蛍光性有機化合物を主体とする薄膜を陽極及び陰極で挟み込んだ構成とされており、この薄膜に電子及び正孔を注入して再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、これが失活する際の光の放出(蛍光・燐光)を利用して発光する発光素子である。

【0003】有機EL素子は、基本的には、陰極として機能する金属電極と、陽極として機能する透明電極との間に、有機化合物からなる積層構造化された有機蛍光体薄膜を挿入することにより構成されている。ここで、積層構造化された有機蛍光体薄膜としては、有機発光層と接して有機正孔注入層を配した2層構造のものや、有機発光層を有機電子注入層及び有機正孔注入層で挟み込ん

だ3層構造のものなどが知られている。

【0004】ところで、EL素子においては、有機蛍光体薄膜が透明基板上に形成され、この透明基板側に透明電極を形成することによって、この透明基板側から光を取り出す構造とされることが多い。このとき、有機蛍光体薄膜の上層には、この有機蛍光体薄膜を保護する保護膜を形成することが必要となる。

【0005】従来構造のEL素子100は、図3に示すように、ガラス又は樹脂材料から成る透明基板101上に、透明電極層102と、有機正孔注入層103と、有機発光層104と、陰極電極層105とが順次積層されてなり、例えばガラス材料や金属材料から成るカバー材106によって封止されている。また、カバー材106の内部には、大気中の水蒸気や酸素などによって他の各層が劣化することを防止する目的で、例えばシリカゲルやBaO等によって形成された吸湿材107が配設される。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来構造のEL素子100は、透明基板101、及びカバー材106がガラス材料や金属材料によって形成されているために、可撓性を持たせて折り曲げ自在に形成することができないという問題があった。また、プラスチック材料等により形成された可撓性基板上に形成されたEL素子100のカバー材106の代替としてDLC(Diamond Like Carbon)から成る保護膜によって封止を行うことも提案されているが、素子及び可撓性基板に対するDLC膜の付着力と高いガスバリア特性との双方を十分に確保する手法は確立されていない。

【0007】そこで本発明は、上述した従来の実情に鑑みてなされたものであり、保護膜としてのDLC膜の付着力を向上させるとともに、高いガスバリア特性を確保することが可能なエレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係るエレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、基板上に薄膜形成されたエレクトロルミネッセンス素子上に、プラズマCVD法により保護膜としてのDLC(Diamond Like Carbon)膜を形成するに際して、上記DLC膜の成膜中に、上記基板に印加するRF電力を連続的に増大させ、当該DLC膜の内部応力分布が膜内部から膜表面に向かうにつれて大となるように制御することを特徴とするものである。

【0009】以上のように構成された本発明の請求項1に係るエレクトロルミネッセンス素子の製造方法によれば、DLC膜の内部応力分布を連続的に変化させることができ、特定の積層界面への応力集中を防止することができる。このため、DLC膜の付着力を向上させて膜の剥離を防止できるとともに、高いガスバリア

特性を確保することが可能となる。

【0010】なお、上記基板に印加するRF電力の変化幅は、上限のRF電力値で上記DLC膜がsp<sup>3</sup>結合主体となる条件の範囲内とすることが望ましい。これにより、高い付着力と良好なガスバリア特性とを確実に確保することができる。また、上記基板に印加するRF電力の最大値を120Wとすることがさらに望ましい。これにより、高い付着力と良好なガスバリア特性とをさらに確実に確保することができる。また、ガスバリア特性をさらに向上させるためには、上記DLC膜を成膜する最終段階において、上記基板に印加するRF電力を一定とすることが望ましい。また、上記DLC膜は、半導体材料または絶縁材料および高抵抗金属材料のいずれか1つの材料から成る下地膜上に形成することが望ましく、更に高い付着力を得られる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。以下では、図1に示すような有機EL素子10を作製する際に本発明を適用した場合について説明する。そこで、先ず、有機EL素子10の積層構造について説明する。

【0012】有機EL素子10は、図1に示すように、樹脂材料によって形成された可撓性の透明基板11と、この透明基板11上に形成された陽極電極12と、この陽極電極12上の所定の領域に形成された有機正孔注入層13と、有機正孔注入層13上に形成された有機発光層14と、有機発光層14上に形成された陰極電極15とを備えている。また、この積層構造の最上層側には、素子全体を覆うようにして保護膜としてのDLC膜16が形成されている。

【0013】なお、上述した積層構造に加えて、有機正孔注入層13上に正孔輸送層を介在させてもよい。また、例えば、有機発光層14と陰極電極15との間に電子注入層を介在させてもよい。

【0014】この有機EL素子10において、陽極電極12は、例えば、酸化インジウム、酸化錫インジウム、酸化亜鉛系材料などのような酸化物透明電極材料を用いて形成されている。

【0015】有機正孔注入層13は、有機発光層14に対する正孔の注入性を向上させるために配された層であり、イオン化エネルギーが十分に小さく、また有機発光層14への電子の閉じ込め（エネルギー障壁）が可能である材料によって形成されている。このような材料としては、例えばアミン系の材料を挙げることができる。

【0016】有機発光層14を形成する材料としては、例えば、ジスチリルアリーレン(DSA)系材料、オキサジアゾール系材料、ピラゾロキノリン系材料、ベンゾオキサゾール系材料、ベンザチアゾール系材料、ベンゾイミダゾール系材料、金属キレート化オキシノイド化合物などを挙げることができる。

【0017】陰極電極15を形成する材料としては、Mg-AgやAl-Li等のアルカリ系金属材料や、導電性を有するホウ素化合物等を挙げることができる。ホウ素化合物としては、例えば、ホウ化ランタン(LaB<sub>6</sub>)等を挙げることができる。

【0018】以上のように構成された有機EL素子10は、陽極電極12と陰極電極15との間に所定の電界が印加されると、正孔が陽極電極12から有機発光層14の価電子レベルに注入され、電子が陰極電極15から有機発光層14の伝導レベルへ注入される。その後、正孔及び電子は、有機発光層14中の両レベルを移動して再結合する。そして、これら正孔及び電子が励起状態から基底状態に緩和されると、有機発光層14を構成する有機電界発光性化合物が発光する。

【0019】このとき、透明基板11が光透過性を有する樹脂材料によって形成されていることから、この透明基板11が外方に臨む側の面（視認面）から発光光を取り出すことができる。

【0020】以上で説明した有機EL素子10を作製する際には、透明基板11上に各層を順次成膜してゆき、最後にDLC膜16を成膜する。このDLC膜16を成膜する際には、プラズマCVD法を用いて、透明基板11に印加するRF電力を連続的に増大させ、このDLC膜16の内部応力分布が膜内部から膜表面に向かうにつれて大となるように制御する。

【0021】ここで、DLC膜16をプラズマCVD法により成膜するに際して、RF電力を変化させた場合における、RF電力とDLC膜16の内部応力との関係を図2に示す。図2に示すように、印加するRF電力を増大させるほど、DLC膜16の内部応力が大きくなることが分かる。したがって、DLC膜16の成膜中に印加するRF電力を増大させることによって、DLC膜16の素子側の内部応力が小となり、DLC膜16の表面に向かうに従って内部応力が大きくなる。すなわち、成膜時にRF電力を連続的に増大させることによって、DLC膜16の内部応力が膜内部から膜表面に向かうにつれて大となるようにして成膜することができる。

【0022】このように、DLC膜16の成膜初期段階でRF電力を低く抑えることにより、陰極電極15以下の素子とDLC膜16との界面では内部応力が小さな状態となるため、有機EL素子10全体に加わる応力を低減することができる。したがって、素子の信頼性が向上する。また、DLC膜16の内部応力が連続的に変化しているため、特定の積層界面への応力集中を防止することができ、DLC膜16の剥離を防止することができる。

【0023】なお、RF電力の変化幅は、上限のRF電力値でDLC膜16がsp<sup>3</sup>結合主体となる条件の範囲内とすることが望ましい。より具体的には、図2から明らかであるとおおり、印加するRF電力の最大値を120

Wとすることが望ましい。これにより、DLC膜16の付着力を高めることができると同時に、高いガスバリア特性を確保することができる。

【0024】また、DLC膜16におけるガスバリア特性をさらに向上させるためには、DLC膜16を成膜する最終段階において、印加するRF電力を一定とすることが望ましい。

【0025】また、DLC膜16は、半導体材料または絶縁材料および高抵抗金属材料のいずれか1つの材料から成る下地膜上に形成することが望ましく、更に高い付着力を得られる。

【0026】

【実施例】以下では、上述した構造とされた有機EL素子10に基づいて、実際にDLC膜16を成膜した場合に得られた結果について説明する。

【0027】まず、所定の形状にパターニングを行ったITO電極（透明電極12）が形成されたガラス基板上に、真空蒸着法により有機EL膜（正孔輸送層13及び有機発光層14）を成膜し、さらに陰極電極15として、LiF/Al膜を成膜した。

【0028】次に、陰極電極15上にスパッタ装置を用いて例えばSi、Ti、Crから成る下地膜を成膜する。そして、ECRプラズマCVD装置を用いて、DLC膜16の成膜を行う。このとき、 $1.0 \times 10^{-4}$  Pa以下の真空度まで排気を行い、プロセスガスとしてエチレンを0.66 Paとなるように導入した。また、マイクロ波電力は200 Wとし、コイル電流は、16.5 Aとした。そして、ガラス基板に印加するRF電力を0 W～120 Wの範囲で連続的に増大させながら、膜厚500 ÅのDLC膜16を成膜した。

【0029】以上のようにして作製した有機EL素子10を、温度85℃で湿度85%の恒温槽中に24時間放置し、素子の状態を光学顕微鏡で観察した。この結果、この有機EL素子10には亀裂や膜の剥離は認められ

ず、DLC膜16が高いガスバリア性および付着力を有していることを確認することができた。

【0030】

【発明の効果】本発明に係るエレクトロルミネッセンス素子の製造方法によれば、DLC膜の内部応力分布を連続的に変化させることができ、特定の積層界面への応力集中を防止することができる。このため、DLC膜の付着力を向上させて膜の剥離を防止することができるとともに、高いガスバリア特性を確保することが可能となる。したがって、外界からの酸素や水蒸気の侵入を確実に防止することができ、素子の長寿命化を図ることができる。また、DLC膜は、水素原子を含有しており、原子配列に空間的なゆとりを有するため、弾性的な変形が可能である。これにより、樹脂材料により形成された基板を用いることにより、折り曲げ自在とすることができるとともに、折り曲げ時に加わる応力によって保護膜としてのDLC膜に亀裂や剥離などの損傷が生じてしまうことがない。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明の実施の形態として示す有機EL素子の積層構造を示す概略断面図である。

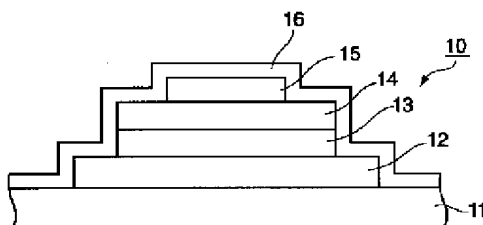
【図2】同有機EL素子のDLC膜を成膜する際に、印加するRF電力を変化させた場合におけるDLC膜の内部応力の変化を示す模式図である。

【図3】従来構造の有機EL素子の積層構造を示す概略断面図である。

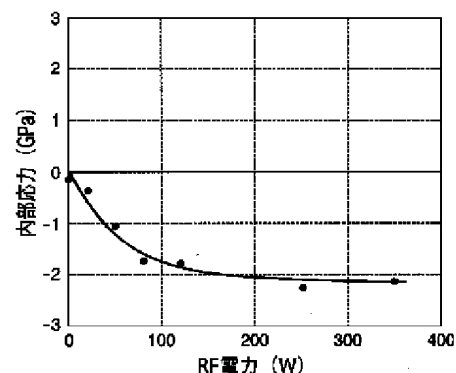
【符号の説明】

- 10 有機EL素子
- 11 透明基板
- 12 陽極電極
- 13 有機正孔注入層
- 14 有機発光層
- 15 陰極電極
- 16 DLC膜

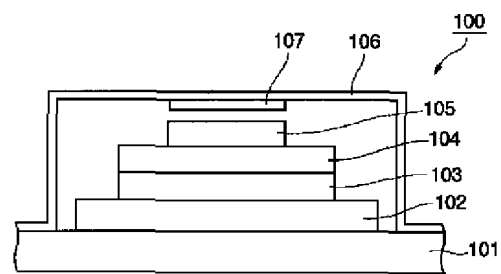
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB13 AB15 AB18 BB00  
CA06 CB01 DB03 EA01 EB00  
FA01 FA02  
4K030 AA09 BA28 BB12 CA06 FA02  
HA04 HA14 JA16